

14. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 5 9 9 0 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 5 9 9 0 6]

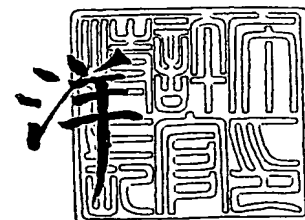
出 願 人 積 水 化 学 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00571

【提出日】 平成15年 6月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 山本 拓也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 渡邊 貴志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 尾山 雄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 谷川 満

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ラジカル重合性官能基を有する光硬化性樹脂、光ラジカル重合開始剤及び樹脂微粒子を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記樹脂微粒子は、ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂からなるコア粒子と、前記コア粒子の表面に形成されたガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である樹脂からなるシェル層とを有するものであり、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数 10 Hz の条件で動的粘弾性測定法（DMA法）により測定した硬化物のガラス転移温度が 120°C 以上であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 樹脂微粒子の粒子径が $0.01\sim 5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂は、（メタ）アクリルモノマーの重合体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 ガラス基板を接着し、硬化させたときの接着強度が $150\text{ N}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 硬化物の体積抵抗値が $1\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、 100 kHz における誘電率が 3 以上であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の光硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の光硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする液晶表示素子用封口剤。

【請求項 8】 請求項 6 記載の液晶表示素子用シール剤及び／又は請求項 7 記載の液晶表示素子用封口剤を用いてなることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、液晶表示素子のガラス基板との接着性に優れた光硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、及び、これを用いてなる液晶表示装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、液晶表示セル等の液晶表示素子は、2枚の電極付き透明ガラス基板を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲をシール剤で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、その液晶注入口をシール剤又は封口剤を用いて封止することにより作製されていた。

この方法では、まず、2枚の電極付き透明ガラス基板のいずれか一方に、スクリーン印刷により熱硬化性シール剤を用いた液晶注入口を設けたシールパターンを形成し、60～100℃でプリベイクを行いシール剤中の溶剤を乾燥させる。次いで、スペーサーを挟んで2枚の基板を対向させてアライメントを行い貼り合わせ、110～220℃で10～90分間熱プレスを行いシール近傍のギャップを調整した後、オープン中で110～220℃で10～120分間加熱しシール剤を本硬化させる。次いで、液晶注入口から液晶を注入し、最後に封口剤を用いて液晶注入口を封止して、液晶表示素子を作製していた。

【0003】

しかし、この作製方法によると、熱歪により位置ズレ、ギャップのバラツキ、シール剤と基板との密着性の低下等が発生する；残留溶剤が熱膨張して気泡が発生しキャップのバラツキやシールパスが発生する；シール硬化時間が長い；プリベイクプロセスが煩雑；溶剤の揮発によりシール剤の使用可能時間が短い；液晶の注入に時間がかかる等の問題があった。とりわけ、近年の大型の液晶表示装置にあっては、液晶の注入に非常に時間がかかることが大きな問題となっていた。

【0004】

これに対して、紫外線硬化型の樹脂組成物からなるシール剤を用いた滴下工法と

呼ばれる液晶表示素子の製造方法が検討されている。滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明ガラス基板の一方に、スクリーン印刷により長方形のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態では液晶の微小滴をガラス基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方のガラス基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して硬化を行う。その後、必要に応じて液晶アニール時に加熱して更に硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。今後はこの滴下工法が液晶表示装置の製造方法の主流となると期待されている。

【0005】

しかし、紫外線硬化型の樹脂組成物からなるシール剤は、従来の熱硬化型の樹脂組成物からなるシール剤に比べてガラス基板との接着力が低いという問題点があり、この改善が強く求められていた。また、このようなシール剤は、その耐熱性を向上させるために樹脂のガラス転移温度を上げる方向に改良されているが、樹脂のガラス転移温度が高くなることで、ガラス基板との接着性が更に低下するという別の問題点もあった。

ガラス基板との接着性を向上させる方法としては、従来よりシランカップリング剤の添加等の方法が知られていたが、接着性向上効果は不十分なだけでなく、液晶を汚染するという問題もあった。

【0006】

一方、特許文献1には、ガラス転移温度が45℃の樹脂からなるコア層とガラス転移温度が105℃の樹脂からなるシェル層からなるコアシェル粒子を含有するエポキシ樹脂性接着剤組成物が開示されている。これはエポキシ樹脂の熱硬化反応時に、コアシェル粒子のゴム成分が熱により膨潤することによって、これが外部からの衝撃を吸収して樹脂硬化物の耐衝撃性が向上し、その結果剥離接着力が向上するというものである。しかしながら、この方法は加熱によるコアシェル粒子の膨潤が前提となっていることから、紫外線硬化型の樹脂組成物（又は紫外線硬化型と熱硬化型とが併用された組成物においては、紫外線硬化を先に行うプロセスのもの）の接着性の向上には効果がないと考えられていた。

【0007】

【特許文献1】

特開平 7-224144 号公報

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記現状に鑑み、液晶表示素子のガラス基板との接着性に優れた光硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、及び、これを用いてなる液晶表示装置を提供することを目的とする。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、ラジカル重合性官能基を有する光硬化性樹脂、光ラジカル重合開始剤及び樹脂微粒子を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記樹脂微粒子は、ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂からなるコア粒子と、前記コア粒子の表面に形成されたガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である樹脂からなるシェル層とを有するものであり、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数 10Hz の条件で動的粘弾性測定法（DMA法）により測定した硬化物のガラス転移温度が 120°C 以上である光硬化性樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0010】

本発明者らは、鋭意検討の結果、硬化後の硬化物のガラス転移温度が特定の値であるような光硬化性樹脂組成物に、特定のコアシェル構造を有する樹脂微粒子を配合することにより、加熱を行わず光により硬化した場合であっても、顕著なガラス基板との接着性の向上効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、光硬化性樹脂、光ラジカル重合開始剤及び樹脂微粒子を含有する。

【0011】

上記光硬化性樹脂は、ラジカル重合性官能基を有し紫外線等の光を照射することにより重合して硬化するものである。

上記ラジカル重合性官能基とは、紫外線などの活性エネルギー線によって重合し

うる官能基を意味し、例えば、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。

上記ラジカル重合性官能基を有する光硬化性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、本明細書において(メタ)アクリルとは、アクリル又はメタクリルのことをいう。

【0012】

上記(メタ)アクリル基を有する樹脂としては、単官能、2官能又は3官能以上の(メタ)アクリル酸エステル類を重合することにより得ることができる。

上記単官能(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、イソボロニルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-メタクロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられる。

上記2官能(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

上記3官能以上の(メタ)アクリル酸エステル類としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリ(2-アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体等が挙

げられる。これらの（メタ）アクリル酸エステル類は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0013】

上記光硬化性樹脂は、（メタ）アクリル基等のラジカル重合性官能基の他に、更に、エポキシ基やオキセタン基等の環状エーテル基等の熱により反応する官能基を1分子中に有していてもよい。このような官能基を有する場合には、本発明の光硬化性樹脂組成物は、光硬化型と熱硬化型との併用タイプとなり、滴下工法により液晶表示素子を作製する際に、予め光硬化で仮留めした後、熱硬化で完全に硬化させることができ、より高精度かつ容易な作業が可能となるほか、液晶の汚染も防止することができる。

このような1分子内に（メタ）アクリル基とエポキシ基とを有する樹脂としては特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸変性エポキシ樹脂、ウレタン変性（メタ）アクリルエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0014】

上記光ラジカル重合開始剤としては、光照射により上記ラジカル重合性官能基を反応させるものであれば特に限定されず、ベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等が挙げられるが、反応性二重結合と光反応開始部とを有するものを用いれば、光ラジカル重合開始剤の液晶への溶出を防止できることから好ましい。なかでも、（メタ）アクリル残基等の反応性二重結合と、水酸基及び／又はウレタン結合とを有するベンゾイン（エーテル）類化合物が好適である。なお、ベンゾイン（エーテル）類化合物とは、ベンゾイン類及びベンゾインエーテル類を表す。

【0015】

上記光ラジカル重合開始剤の配合量の好ましい下限は、上記光硬化性樹脂100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は10重量部である。0.1重量部未満であると、光ラジカル重合を開始する能力が不足して効果が得られないことがあり、10重量部を超えると、未反応の光ラジカル重合開始剤が多く残ることがあり、耐候性が悪くなることがある。より好ましくい下限は1重量部、より好

ましい上限は5重量部である。

【0016】

上記樹脂微粒子は、ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂からなるコア粒子と、上記コア粒子の表面に形成されたガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である樹脂からなるシェル層とを有するものである。

なお、本明細書においてガラス転移温度は、特に限定しない限りは通常のDSC法により昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定したものを意味する。

【0017】

上記ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂としては特に限定されないが、(メタ)アクリルモノマーの重合体が好適である。

上記(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等が挙げられる。これらの(メタ)アクリルモノマーは単独で重合してもよく、二種以上を共重合してもよい。

【0018】

上記ガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である樹脂としては特に限定されず、例えば、イソプロピルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メチルメタクリレート、スチレン、4-クロロスチレン、2-エチルスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル等を重合した重合体が挙げられる。これらのモノマーは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

上記樹脂微粒子の粒子径は使用される目的により適宜選択されるが、液晶表示素子用シール剤に用いられる場合、好ましい下限は $0.01\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $5\mu\text{m}$ である。この範囲内であると、上記光硬化性樹脂に対する樹脂微粒子の表面積が十分に大きく、効果的なコア層の膨潤効果が現れ、更に液晶表示素子用シール剤として用いたときの基板間のギャップ出し作業性も確保することができる。

。

【0020】

上記樹脂微粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、コアを構成するモノマーのみを用いて乳化重合法によりコア粒子を形成させた後、更にシェルを構成するモノマーを加えて重合してコア粒子の表面にシェル層を形成させる方法等が挙げられる。

【0021】

本発明の光硬化性樹脂組成物における上記樹脂微粒子の配合量の好ましい下限は、上記光硬化性樹脂 100 重量部に対して 15 重量部、好ましい上限は 50 重量部である。15 重量部未満であると、十分な接着性向上効果が得られないことがあり、50 重量部を超えると、必要以上に増粘してしまうことがある。より好ましい上限は 20 重量部である。

【0022】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、汚染性、接着性をより向上させるために、更に、熱硬化性樹脂を含有してもよい。熱硬化性樹脂を含有することにより、熱硬化性を付与することができる。

上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ基やオキセタニル基等の環状エーテル基を有する樹脂等が挙げられる。上記エポキシ基を有する樹脂としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0023】

上記光硬化性樹脂が環状エーテル基を含有し熱硬化性を有する場合や、上記熱硬化性樹脂を含有する場合には、本発明の光硬化性樹脂組成物は、更に硬化剤を含有してもよい。上記硬化剤は、硬化物の接着性、耐湿性を向上させることができる。

上記硬化剤としては、融点が 100℃以上の潜在性硬化剤が好適に用いられる。融点が 100℃以下の硬化剤を使用すると保存安定性が著しく悪くなることがある。このような硬化剤としては、例えば、1, 3-ビス [ヒドラジノカルボノエ

チル-5-イソプロピルヒダントイン]等のヒドラジド化合物、ジシアンジアミド、グアニジン誘導体、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、N-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]尿素、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-5-トリアジン、N, N'-ビス(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)尿素、N, N'-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-アジポアミド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、変性脂肪族ポリアミン、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)等の酸無水物、各種アミンとエポキシ樹脂との付加生成物等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、固体硬化剤粒子の表面が微粒子により被覆されている被覆硬化剤を用いてもよい。

【0024】

上記硬化剤の配合量の好ましい下限は、上記光硬化性樹脂100重量部に対して5重量部、好ましい上限は60重量部である。この範囲外であると、硬化物の接着性が低下し、高温高湿動作試験での液晶の特性劣化が早まることがある。より好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は50重量部である。

【0025】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、更にシランカップリング剤を含有してもよい。シランカップリング剤は、ガラス基板等との接着性を向上させる接着助剤としての役割を有する。

上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、ガラス基板等との接着性向上効果に優れ、反応性樹脂と化学結合することにより液晶中への流出を防止することができることから、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等や、スペーサー基を介してイミダゾール骨格とアルコキシシリル基とが結合した構造を有するイミダゾールシラン化合物からなるもの等が好適に用いられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0026】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、応力分散効果による接着性の改善、線膨張率の改善等の目的にフィラーを含有してもよい。上記フィラーとしては特に限定されず、例えば、シリカ粒子、アルミナ、タルク等が挙げられる。

【0027】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、更に、必要に応じて、粘度調整の為の反応性希釈剤、チクソ性を調整する揺変剤、パネルギャップ調整の為のポリマービーズ等のスパーサー、3-*p*-クロロフェニル-1,1-ジメチル尿素等の硬化促進剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、その他添加剤等を含有してもよい。

【0028】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、昇温速度 5℃/分、周波数 10 Hz の条件で動的粘弾性測定法 (DMA 法) により測定した硬化物のガラス転移温度が 120℃ 以上である。120℃ 未満であると、上記樹脂微粒子を添加してもガラス基板との接着性の向上効果が得られない。ガラス転移温度の上限は特にないが、好ましい上限は 180℃ である。180℃ を超えると、接着性を十分に得られないことがある。より好ましい上限は 150℃ である。

【0029】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、ガラス基板を接着し、硬化させたときの接着強度が 150 N/cm² 以上であることが好ましい。150 N/cm² 未満であると、得られる液晶表示装置の強度が不足することがある。

なお、上記接着強度は、例えば、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて 2 枚のガラス基板を接着し硬化させた後、2 枚のガラス基板を剥離するのに要する引張強度から求めることができる。

【0030】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、硬化物の体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、100 kHz における誘電率が 3 以上であることが好ましい。体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、本発明の光硬化性樹脂組成物がイオン性の不純物を含有していることを意味し、シール剤又は封口剤として用いた場合に通電時にイオン性不純物が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原

因となることがある。また、液晶の誘電率は、通常 $\epsilon_{//}$ (パラレル) が 10、 ϵ_{\perp} (垂直) が 3.5 程度であることから、誘電率が 3 未満であると、硬化性樹脂組成物が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。

【0031】

本発明の光硬化性樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記光硬化性樹脂、光カチオン重合開始剤、樹脂微粒子及び必要に応じて配合される添加剤を、従来公知の方法により混合する方法等が挙げられる。このとき、イオン性の不純物を除去するために層状珪酸塩鉱物等のイオン吸着性固体と接触させてもよい。

【0032】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、光硬化型でありながらガラス基板に対する接着性が高いことから、例えば、滴下工法等により液晶表示素子を作製する場合に液晶表示素子用シール剤や、液晶表示素子用封口剤に好適である。

本発明の光硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤もまた、本発明の 1 つである。

【0033】

本発明の液晶表示素子用シール剤又は液晶表示素子用封口剤を用いて液晶表示装置を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、ITO 薄膜等の 2 枚の電極付き透明ガラス基板の何れか一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤を液晶注入口が解放された所定のパターンとなるように塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等が挙げられる。上記 2 枚の透明基板をスペーサーを介して対向させ、位置合わせを行いながら重ね合わせる。その後、ガラス基板のシール部に紫外線を照射して硬化させる。本発明の液晶表示素子用シール剤が熱硬化性を有する場合には、更に 100～200℃のオープン中で 1 時間加熱硬化させて硬化を完了させる。最後に液晶注入口より液晶を注入し、本発明の液晶表示素子用封口剤を用いて注入口を塞ぎ、液晶表示セルを作製する。

【0034】

また、滴下工法による液晶表示素子の製造方法としては、例えば、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板の一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により長方形のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して硬化させる。本発明の液晶表示素子用シール剤が熱硬化性を有する場合には、更に100～200℃のオープン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させ、液晶表示素子を作製する。

本発明の液晶表示素子用シール剤及び／又は液晶表示素子用封口剤を用いてなる液晶表示装置もまた、本発明の1つである。

【0035】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0036】

(実施例1)

(1) 光硬化性樹脂組成物の作製

ラジカル重合成官能基を有する樹脂として、ビスフェノールA型エポキシアクリレート（ダイセルUCB社製：EB3700）60重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製：エピコート828）10重量部、光ラジカル重合開始剤（チバ・スペシャリティケミカルズ社製：IR-651）2重量部を配合し、これを70℃に加熱して光ラジカル重合開始剤を溶解させた後、遊星式攪拌装置にて混合攪拌して混合物を得た。

【0037】

この混合物にコアシェル構造微粒子（日本ゼオン製：F-351）10量部、球状シリカ（アドマファイン社製：SO-C1）16重量部、熱硬化剤（大塚化学社製：ADH）2重量部を配合し、遊星式攪拌装置にて混合攪拌した後、セラミックス3本ロールにて分散させて、光硬化性樹脂組成物を得た。

【0038】

(2) 硬化物のガラス転移温度の測定

得られた光硬化性樹脂組成物を $5 \times 35 \times 0.35$ mm の短冊状の薄片状に塗布し、これを 100 mW の強度の紫外線を 30 秒間照射した後に、更に 120℃、60 分間熱処理して硬化させ、測定用試験片を得た。

動的粘弾性測定装置 (DMA) にて 20℃～180℃ の温度範囲で弾性率 E' と $\tan \delta$ を求め、この値から光硬化性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を測定したところ、150℃であった。

【0039】

(3) 接着試験

得られた光硬化性樹脂組成物 100 重量部に対し、5 μ m のガラス短繊維スペーサー 5 重量部を配合、混合したものを、無アルカリガラス基板 (コーニング社製: #1737) に微小滴下し、これに同じガラス基板を十字状に貼り合わせた。100 mW の強度の紫外線を 30 秒間照射した後に、更に 120℃、60 分間熱処理して硬化させ、測定用試験片を得た。

各々のガラス基板を上下に配したチャックに固定し、引張速度 5 mm/sec の条件で引張強度を求め、これを接着強度とした。接着強度は 180 N/cm² であった。

【0040】

(比較例 1)

ラジカル重合成官能基を有する樹脂としてビスフェノール A 型エポキシアクリレート (ダイセル UCB 社製: EB3700) 60 重量部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製: エピコート 828) 10 重量部、光ラジカル重合開始剤 (チバ・スペシャリティケミカルズ社製: IR-651) 2 重量部を配合し、これを 70℃ に加熱して光ラジカル重合開始剤を溶解させた後、遊星式攪拌装置にて混合攪拌して混合物を得た。この混合物に球状シリカ (アドマファイン社製: SO-C1) 26 重量部、熱硬化剤 (大塚化学社製: ADH) 2 重量部を配合し、遊星式攪拌装置にて混合攪拌した後、セラミックス 3 本ロールにて分散させて、光硬化性樹脂組成物を得た。

【0041】

得られた光硬化性樹脂組成物について、実施例1と同様の方法により硬化物のガラス転移温度及び接着強度を測定したところ、ガラス転移温度は150℃、接着強度は80N/cm²であった。

【0042】

(比較例2)

ラジカル重合成官能基を有する樹脂としてプロピレンオキサイド付加ビスフェノールA型エポキシアクリレート（共栄社化学社製：3002A）60重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製：エピコート828）10重量部、光ラジカル重合開始剤（チバ・スペシャリティケミカルズ社製：IR-651）2重量部を配合し、これを70℃に加熱して光ラジカル重合開始剤を溶解させた後、遊星式攪拌装置にて混合攪拌して混合物を得た。この混合物にコアシェル構造微粒子（日本ゼオン製：F-351）10重量部、球状シリカ（アドマファイン社製：SO-C1）16重量部、熱硬化剤（大塚化学社製：ADH）2重量部を配合し、遊星式攪拌装置にて混合攪拌した後、セラミックス3本ロールにて分散させて、光硬化性樹脂組成物を得た。

【0043】

得られた光硬化性樹脂組成物について、実施例1と同様の方法により硬化物のガラス転移温度及び接着強度を測定したところ、ガラス転移温度は100℃、接着強度は90N/cm²であった。

【0044】

【発明の効果】

本発明によれば、液晶表示素子のガラス基板との接着性に優れた光硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、及び、これを用いてなる液晶表示装置を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液晶表示素子のガラス基板との接着性に優れた光硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、及び、これを用いてなる液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 ラジカル重合性官能基を有する光硬化性樹脂、光ラジカル重合開始剤及び樹脂微粒子を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記樹脂微粒子は、ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂からなるコア粒子と、前記コア粒子の表面に形成されたガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である樹脂からなるシェル層とを有するものであり、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数 10 Hz の条件で動的粘弾性測定法（DMA法）により測定した硬化物のガラス転移温度が 120°C 以上である光硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-159906

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏名

積水化学工業株式会社